

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-225310

(43)Date of publication of application : 07.09.1990

---

(51)Int.Cl.

C01B 25/45

C01B 35/14

H01B 1/06

H01M 6/18

H01M 10/36

---

(21)Application number : 01-043759

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing :

23.02.1989

(72)Inventor : YAMAMURA KOJI  
TAKADA KAZUNORI  
TANIGUCHI NOBORU  
KONDO SHIGEO

---

## (54) SOLID ELECTROLYTE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a solid electrolyte composed of a complex phosphate salt containing Li and having a small crystal particle size having good reproductivity and high ion conductivity.

CONSTITUTION: The solid electrolyte comprises a complex phosphate salt having a crystal particle diameter of  $\leq 10 \mu\text{m}$  and represented by a general formula:  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (M is B, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ce or Pr). The addition of the metal oxide of an insulator to the complex phosphate salt permits to lower the electroconductivity thereof. The complex phosphate salt is prepared, for example, by the following method. When the M is Al, prescribed amounts of  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , respectively, are weighed, sufficiently mixed, calcined (e.g.  $900^\circ \text{C} \times 2\text{Hr}$ ) and gradually cooled to synthesize a crystal. The crystal is crushed.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-225310

⑤ Int. Cl.:

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)9月7日

C 01 B 25/45  
35/14  
H 01 B 1/06  
H 01 M 6/18  
10/36

Z 7508-4G  
6750-4G  
A 7364-5G  
B 8222-5H  
A 8222-5H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

④ 発明の名称 固体電解質およびその製造法

⑥ 特 願 平1-43759

⑦ 出 願 平1(1989)2月23日

⑧ 発 明 者	山 村 康 治	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑨ 発 明 者	高 田 和 典	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑩ 発 明 者	谷 口 昇	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑪ 発 明 者	近 藤 繁 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑫ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑬ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

固体電解質およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 結晶粒径10 $\mu$ m以下の一般式 $Li_{1-x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_2$  (MはB, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ce, Pr)で表わされる複合リン酸塩よりなることを特徴とする固体電解質。

(2) 一般式 $Li_{1-x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_2$  (MはB, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ce, Pr)で表わされる複合リン酸塩に金属酸化物を添加したことを特徴とする請求項1記載の固体電解質。

(3) 一般式 $Li_{1-x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_2$  (MはB, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ce, Pr)で表わされる複合リン酸塩を非晶質化した後、アニール処理したことを特徴とする固体電解質の製造法。

(4) リチウム塩、チタン塩、M (MはB, Al,

Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ce, Pr)

塩を含むエタノールにリン酸を加え、アルカリで中和して $Li_3PO_4$ ,  $Ti_2(PO_4)_3$ の混合物を作成し、この混合物を焼成し、一般式 $Li_{1-x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_2$ で表わされる複合リン酸塩を合成したことを特徴とする固体電解質の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、固体電池、固体電気二重層キャパシタ、固体エレクトロクロミックディスプレイ等の固体電気化学素子に利用されるリチウムイオン伝導性固体電解質およびその製造法に関する。

## 従来の技術

最近、上記固体電気化学素子の1つである全固体リチウム電池の開発研究が盛んに行なわれている。これは素子が不燃性の固体で構成されるため、安全性が高く、高電圧、高エネルギー密度の電池が期待できるためである。この電池の開発に際しては、イオン導電率あるいは分解電圧が高く、しかも化学的安定性に富んだ優れたリチウムイオン

伝導性固体電解質が必要となる。

リチウムイオン伝導性固体電解質の代表的なものとして、 $LiX$  ( $X$ は $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ )に酸化アルミニウムあるいは酸化ケイ素を加えたもの、あるいは $Li_3N$ の様にイオン導電率は高いが分解電圧が低い(室温でイオン導電率が $10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$ 、分解電圧が $0.45V$ )もの、さらにリチウム酸素酸塩との複合塩である $Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)$ 、など多くの無機材料からなるものが知られており、また有機材料を主体としたものの、例えば、ポリエチレンオキサイドと過塩素酸リチウムからなる高分子錯体固体電解質など様々なリチウムイオン伝導性固体電解質材料が知られている。

発明が解決しようとする課題

リチウム固体電解質の内、リチウム酸素酸塩との複合塩である $Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)$ は、室温で $10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$ に近いイオン導電率を示すが、ガラス化するとイオン導電率は、 $10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$ 程度にまで低下する。

このことより、この材料の粉末粒子や結晶粒子の粒径小さくして結晶内に存在する粒界の量を増やしてイオン導電率を向上させるとともに、材料粉末の粒度を制御することにより高いイオン導電率を持つリチウムイオン伝導性固体電解質を合成するものである。また、この材料に絶縁体の金属酸化物を添加することにより、電子導電率を低くすることができる。

実施例

固体電解質のイオン伝導機構には大きく分けて、イオンが固体電解質内部を通るバルク伝導と電解質の結晶と結晶の間の粒界を通る粒界伝導によるものがある。イオン伝導が前者の固体電解質の場合、そのイオン導電率は電解質の粒径には大きく影響されないが、後者の場合は大きく影響を受けることが予想される。 $Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)$ の場合、イオン伝導機構は粒界伝導によるものと考えられ、本材料のイオン伝導には最適な粒径の条件が存在するものと思われる。

以下、本発明の詳細について実施例を基に説明

このイオン導電率は材料の合成の方法によりその値がばらつき再現性が悪く、一定した品質のものを得ることが困難であった。更に、この材料の電子導電率は、室温で $10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$ と高いという問題を有していた。

課題を解決するための手段

本発明は、固体電解質粉末粒子や結晶粒子の粒径を小さくし、また、粒度を均一にすることで、再現性が良く、また高いイオン導電率のリチウムイオン伝導性固体電解質を提供するものである。

さらに、この材料に金属酸化物を添加することにより電子導電率の低いリチウムイオン伝導性固体電解質を提供するものである。

また本発明は、固体電解質の微粉砕、非晶質固体電解質のアニール処理による結晶成長の制御、あるいは固体電解質微結晶を溶液から合成するという特徴を有する製造法である。

作用

$Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)$ のリチウムイオンの伝導はその結晶の粒界領域で起こる。

する。

(実施例1)

$Li_3PO_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $NH_4H_2PO_4$ を所定量秤量し、混合機で充分混合した後、白金ルツボに入れ $900^\circ C$ で2時間焼成した後、徐冷して $Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)$ の結晶を合成した。この結晶を乳鉢とジェット・ミル粉砕機で粉砕し、重量平均粒径がそれぞれ $23\mu m$ ,  $12\mu m$ ,  $7\mu m$ ,  $2\mu m$ の粉末を作成した。

導電率(イオン輸率がほとんど1であるため、以降イオン導電率とする)は、それぞれの粉末材料の両側に電極材料として $NbS_5$ と重量平均粒径 $2\mu m$ の粉末材料を1:1の重量比で混合したものを用い、 $4t/cm^2$ でペレット状に加圧成型し交流インピーダンス法により測定した。その結果を第1図に示した。

この結果より、 $Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)$ のイオン導電率は、粒子の粒径に依存し粒子径が約 $7\mu m$ 以下になると $1 \times 10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$ 以上の値を示すことがわかった。

また、 $Al_2O_3$ に換えて $B_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $Tl_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Pr_2O_3$ を用いて上記と同様の方法で $Li_{1-x}B_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ 、 $Li_{1-x}Ga_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ 、 $Li_{1-x}In_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ 、 $Li_{1-x}Tl_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ 、 $Li_{1-x}Sc_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ 、 $Li_{1-x}Y_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ 、 $Li_{1-x}La_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ 、 $Li_{1-x}Ce_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ 、 $Li_{1-x}Pr_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ を合成し、イオン導電率の粒子径による依存性を調べた。その結果、粒子径が、 $10\mu m$ 以下でイオン導電率が大きく向上することが認められた。

#### (実施例2)

実施例1と同様に $Li_3PO_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $NH_4H_2PO_4$ を所定量秤量し、混合機で充分混合した後、白金ルツボに入れ $900^\circ C$ で2時間焼成した後、徐冷して $Li_{1-x}Al_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ の結晶を合成した。この結晶粉末を白金のノズルに入れ、 $1000^\circ C$ で溶解させ、 $10$

$00$ 回/分で回転する双ローラの間に加圧ガスを用いて射出しガラス状の $Li_{1-x}Al_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ を作成した。この $Li_{1-x}Al_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ ガラスのイオン導電率は $10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$ 程度と低いものであった。

この $Li_{1-x}Al_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ ガラスを昇降温速度 $200^\circ C/時$ で $100^\circ C$ おきに $300\sim 700^\circ C$ の範囲でそれぞれ1時間アニール処理した後、それぞれのイオン導電率を測定した。その結果を第2図に示した。

アニール温度 $300^\circ C$ で処理した試料では、粉末X線回折パターンに大きなピークがなく、かなりの部分がガラス状態であり、そのためイオン導電率も $10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$ 程度と低い値であった。また、アニール温度 $600^\circ C$ 以上では結晶化が進み、結晶粒径が大きくなり、そのためアニール温度が高くなるとともにイオン導電率が低下した。イオン導電率は、アニール温度 $400\sim 500^\circ C$ で最も高い約 $2\times 10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$ を示した。

#### (実施例3)

所定量の $Li_3PO_4$ 、 $AlPO_4$ 、 $Ti_3(PO_4)_4$ と5モル%の高比表面積の酸化アルミニウム(比表面積 $10\sim 20m^2/g$ )を混合した後、白金ルツボに入れ $900^\circ C$ で2時間焼成した後、徐冷して $95Li_{1-x}Al_xTi_{1-x}(PO_4)_2\cdot 5Al_2O_3$ を合成した。

この材料を粉砕し重量平均粒径それぞれ $34\mu m$ 、 $18\mu m$ 、 $8\mu m$ 、 $3\mu m$ の粉末を作成しそれぞれのイオン導電率を測定した。その結果を第3図に示した。

材料中に酸化アルミニウムを添加することにより結晶成長が阻害され、結晶粒径が酸化アルミニウムを添加しないものに比べて小さいために粉末粒子径が大きくても高いイオン導電率を示すことがわかった。

次に、上記と同様の方法で酸化アルミニウムに換えて、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウムを5モル%添加した $Li_{1-x}Al_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ を合成し、上記と同様にイオン導電率の粒径の依存性を調べた。その結果、これらの酸

所定量の塩化リチウム、四塩化チタン、塩化アルミニウムを溶かしたエタノール(モレキュラシーブにより脱水処理したもの)に所定量のリン酸を溶かした後、ドライアンモニアを通じてリン酸リチウム、リン酸チタン、リン酸アルミニウムを沈澱させ、ろ過した。この沈澱物を $400^\circ C$ で仮焼し塩化アンモニウムを除去した後、 $500kg/cm^2$ で加圧成型し $700^\circ C$ で2時間焼成して $Li_{1-x}Al_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ を合成した。

この $Li_{1-x}Al_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ 粉末を走査型電子顕微鏡で観察した結果、一次粒子の粒径は、 $1\mu m$ 以下であり、室温でのイオン導電率は $3\times 10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$ と高い値を示した。

次に、塩化アルミニウムを塩化ランタンに換えて上記と同様の方法で $Li_{1-x}La_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ を合成した。この $Li_{1-x}La_xTi_{1-x}(PO_4)_2$ 粉末の一次粒子の粒径は、 $1\mu m$ 以下であり、室温でのイオン導電率は $9\times 10^{-4}\Omega^{-1}cm^{-1}$ であった。

#### (実施例4)

化物についても  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$  の結晶成長を阻害するために、結晶粒径が小さく粉末造粒剤が大きくても高いイオン導電率を示すことがわかった。

#### (実施例5)

所定量の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_8$  に5、10、20、40、60モル%の高比表面積の酸化アルミニウム(比表面積10~20  $\text{m}^2/\text{g}$ )をそれぞれ混合した後、白金ルツボに入れ900℃で2時間焼成し、徐冷して酸化アルミニウムを添加した  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$  を合成した。それらの材料をそれぞれ重量平均粒径8  $\mu\text{m}$ 程度に粉砕し、そのイオン導電率および電子導電率を測定した。その結果を第4図に示した。

イオン導電率は、酸化アルミニウムを20モル%添加したもので最も高い値を示したが、電子導電率は、酸化アルミニウムの添加量の増加にともない低下し、酸化アルミニウムを20モル%添加したもので約1桁低下した。

#### 発明の効果

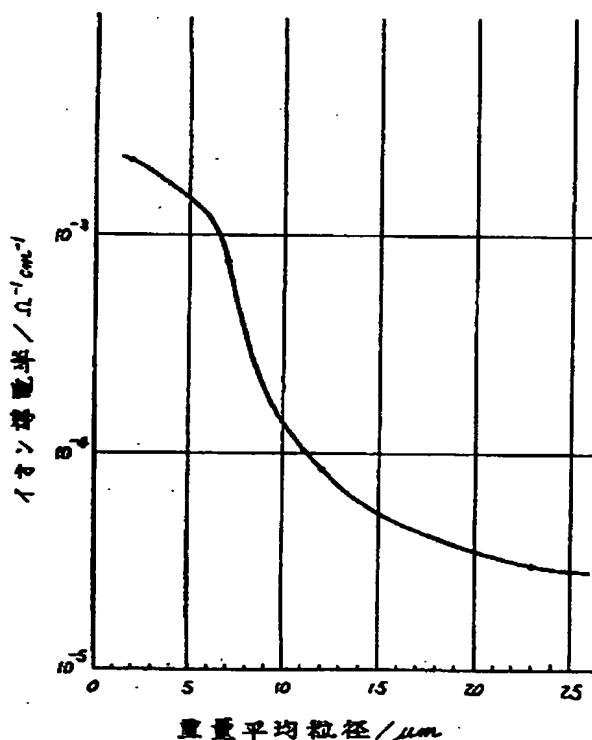
以上のように本発明になる固体電解質、また本発明の製造法になる固体電解質は、再現性良く高いイオン導電率を持つものであり、さらに金属酸化物を添加することにより電子導電率を低下させることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例におけるリチウムイオン伝導性固体電解質のイオン導電率と粒径の関係図、第2図は  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$  ガラスのイオン導電率とアニール温度の関係図、第3図は酸化アルミニウムを添加した材料のイオン導電率と粒径の関係図、第4図はイオン導電率および電子導電率と酸化アルミニウムの添加量の関係図である。

代理人の氏名 弁護士 栗野重孝 ほか1名

第1図



第2図

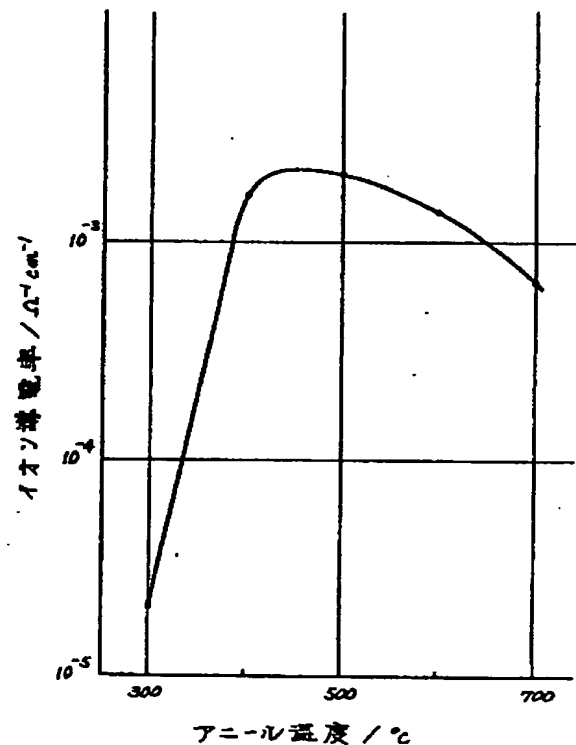


図 3

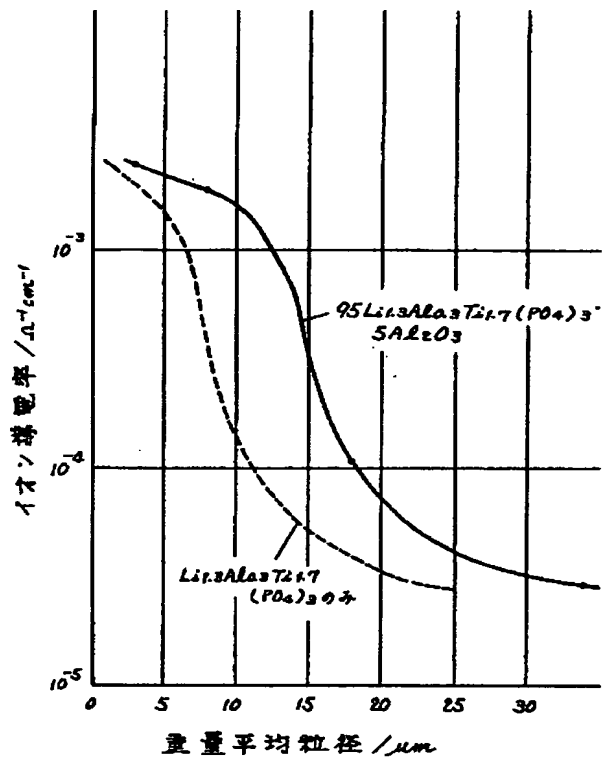


図 4

